

学校编码: 10384
学号: 20720131150083

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

学 位 论 文

**过渡金属有机膦酸配位聚合物：
设计、合成与表征**

**Transition Metal Phosphonates Coordination Polymers:
Design, Synthesis and Characterization**

陈荣逸

指导教师姓名: 罗学涛教授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学材料学院罗学涛教授)课题(组)的研究成果,获得(罗学涛教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(材料学院罗学涛教授课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

金属有机膦酸配位聚合物是配位聚合物研究的一个重要分支。其综合了无机、有机材料的优点，丰富多变的结构类型以及在气体吸附、分子磁性、发光性能等方面的多功能应用潜力，使得成功设计并合成出符合预期的配位聚合物具有重要意义。本文通过探究，成功设计出在发光性能方面具有预期功能的金属有机膦酸配合物。研究结果如下：

1、针对多位点的配位模式，并考虑了空间位阻，配合物生长速率以及配合物结晶度等因素，设计了 5-膦酸吡啶羧酸和 4-丙基（羟基）膦苯甲酸两种分别带有吡啶环羧基和苯甲酸结构的有机膦酸配体；

2、成功在水热条件下反应制备 6 种金属有机膦酸配位聚合物，分别为：
 $[\text{Co}_3(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $\text{Co}_2[(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2)、
 $[\text{Ni}_5(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)、 $\text{Zn}[\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)、
 $\text{Cd}_2[\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)、 $\text{Zn}_3[\text{OOCCH}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)；

3、成功解析 6 种配合物的晶体结构，结果表明 6 种都是具有三维空间扩展结构。其中配合物(1)具有 $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ 八面体单链同 $[\text{P}-\text{CO}_3]$ 四面体与 $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ 八面体交替连接的单链相间的层状结构；配合物(2)为 $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ 八面体单链同 $[\text{P}-\text{CO}_3]$ 四面体连接的锯齿状二维结构；配合物(3)为两种 $[\text{Ni}-\text{NO}_5]$ 八面体形成波浪形结构；配合物(4)则呈现 $[\text{Zn}-\text{O}_4]$ 四面体与 $[\text{P}-\text{CO}_3]$ 四面体呈现鱼鳞状结构；配合物(5)、(6)为分别是 $[\text{Cd}-\text{NO}_5]$ 八面体、 $[\text{Zn}-\text{O}_4]$ 四面体与 $[\text{P}-\text{CO}_3]$ 连接的单链二维结构；

4、配合物(1)、(3)具备一定的反铁磁性，最高的变温磁化率分别为 $6.76\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$ 和 $18.24\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$ ；配合物(4)具有微弱的吸附能力，氮气吸附量约为 $2\text{cm}^3/\text{g STP}$ ；配合物(4)在 323nm 的激发光下，在 382nm 有最强的发射峰；配合物(5)在 365nm 的激发光下，在 425nm 有最强的发射峰；配合物(6)在 378nm 的激发光下，在 464nm 有最强的发射峰；发光机理都可以归结于金属-配体电荷转移(MLCT)。三种材料具备良好的发光性能。

关键词：功能配合物；有机膦酸；发光材料。

Abstract

Metal phosphonates coordination polymers study is one of the important branches of coordination polymers researches. Because of taking advantages of inorganic and organic materials, various structure, intriguing properties and the application potential in gas sorption ability, magnetism property and luminescence etc. , it is significance to prepare expected coordination polymer successfully. In this study, design of functional coordination polymers, synthesize condition and properties of functional coordination polymers were explored. The results are shown below, included 4 points.

1. 5-phosphononicotinic acid and 4-(hydroxy(phosphono)methyl)benzoic acid were envisioned good organic ligands because of their various coordination modes, less steric hindrance, proper crystal growth rate and high degree of crystallinity.

2. Six metal phosphonate coordination polymers were successfully synthesized, $[\text{Co}_3(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Co}_2(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (2), $[\text{Ni}_5(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Zn}[\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Cd}_2[\text{OOCCH}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Zn}_3[\text{OOCCH}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).

3. Structure characterization of six metal phosphonate were described. In compound 1, $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ octahedron is connected to the $[\text{P}-\text{CO}_3]$ tetrahedron forming single chains. In compound 2, $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ octahedron is connected to the $[\text{P}-\text{CO}_3]$ tetrahedron forming jagged-like 2D views. In compound 3, two kinds of $[\text{Co}-\text{NO}_5]$ octahedron is connected waves-like 2D views. In compound 4, $[\text{Zn}-\text{O}_4]$ linked green tetrahedrons $[\text{P}-\text{CO}_3]$ with corner O atoms sharing. Huge numbers of neighboring two styles tetrahedrons linked into networks look like scales in *bc* plane. In compound 5, $[\text{Cd}-\text{NO}_5]$ octahedron is connected to the $[\text{P}-\text{CO}_3]$ tetrahedron forming single chains, which is same as the situation in compound 6.

4. Compounds 1 and 3 present antiferromagnetism. Maximal temperature magnetic susceptibility of two compounds are $6.76\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and $18.24\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, respectively. Compound 4 display weak gas adsorption capacity. Its maximal adsorption quantity is $2\text{cm}^3/\text{g STP}$. Compounds 4–6 show good luminescent

properties. Compound 4 presents intense emission peaks at 365 nm when excitation wavelength was adjusted to 323nm. Compound 5 presents intense emission peaks at 425 nm at 365nm excited. Compound 6 presents intense emission peaks at 464 nm at 378nm excite, which make the three compounds good candidates in luminescent material.

Keywords : Functional coordination polymers, phosphonate acid, luminescent material.

目录

第一章 绪论	1
1.1 配位聚合物的研究现状	1
1.1.1 配位聚合物的现状.....	1
1.1.2 配位聚合物的种类.....	2
1.2 现代配位化学的建立与基本要点	2
1.2.1 价键理论的基本要点.....	3
1.2.2 晶体场理论的基本要点.....	4
1.3 配位化学的研究内容	4
1.3.1 新型配合物的合成与结构.....	4
1.3.2 功能配合物的开发.....	5
1.3.3 结构方法和成键理论的开拓.....	5
1.4 配位聚合物的应用	6
1.4.1 配位聚合物在储氢领域的应用.....	6
1.4.2 配位聚合物在磁性、发光领域的应用.....	7
1.5 配位聚合物的设计	9
1.5.1 储氢配位聚合物的设计.....	9
1.5.2 发光配位聚合物的设计.....	10
1.5.3 催化配位聚合物的设计.....	10
1.5.4 磁性配位聚合物的设计.....	10
1.6 本文研究意义及研究内容	11
1.6.1 金属有机膦酸配位聚合物的发展现状.....	11
1.6.2 研究内容.....	14
第二章 实验方案与研究方法	16
2.1 配位聚合物配体的设计	16
2.2 配位聚合物的制备	17
2.3 配位聚合物的结构解析	18
2.4 实验药品及仪器设备	20

2.5 研究方法	21
2.5.1 单晶 X 射线衍射分析.....	21
2.5.2 粉末 X 射线衍射分析.....	22
2.5.3 红外吸收光谱.....	22
2.5.4 荧光吸收光谱.....	23
2.5.5 热分析.....	23
2.5.6 气体吸附分析.....	23
2.5.7 磁化率分析.....	24

第三章 过渡金属磷酸配位聚合物的研究与讨论 25

3.1 配体的合成与制备	25
3.2 配位聚合物的合成与制备	26
3.2.1 配合物 $[\text{Co}_3(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)的合成.....	26
3.2.2 配合物 $[\text{Co}_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2)的合成.....	26
3.2.3 配合物 $[\text{Ni}_5(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OCC}_5\text{CH}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)的合成.....	26
3.2.4 配合物 $\text{Zn}[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)的合成.....	27
3.2.5 配合物 $\text{Cd}_2[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)的合成.....	27
3.2.6 配合物 $\text{Zn}_3[\text{OCC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)的合成	27
3.3 配位聚合物的结构描述	28
3.3.1 配合物 $[\text{Co}_3(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)的结构描述.....	28
3.3.2 配合物 $[\text{Co}_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2)的结构描述	30
3.3.3 配合物 $[\text{Ni}_5(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)结构描述.....	32
3.3.4 配合物 $\text{Zn}[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)的结构描述.....	34
3.3.5 配合物 $\text{Cd}_2[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)的结构描述.....	37
3.3.6 配合物 $\text{Zn}_3[\text{OCC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)的结构描述:	39
3.4 热分析	50
3.5 配合物(1-6)的红外谱图分析	52
3.6 配合物(1)及配合物(3)的磁化率分析	53

3.7 配合物(1)、配合物(3)及配合物(4)的氮气吸附性能分析	54
3.8 配合物(4-6)的发光性质	55
3.9 粉末 XRD 衍射分析	57
3.10 本章小结	58
第四章 实验总结及展望	60
参考文献	62
硕士期间的科研成果	67
致谢	68

Table of Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Research status of coordination polymers.....	1
1.1.1 Status of coordination polymers	1
1.1.2 Classes of coordination polymers	2
1.2 Establishing and basic points of coordination chemistry	2
1.2.1 Basic points of valence bond theory	3
1.2.2 Basic points of crystal field theory	4
1.3 Research contents of coordination Chemistry.....	4
1.3.1 Synthesis and Structure of new coordination polymers.....	4
1.3.2 Development of functional coordination polymers	4
1.3.3 Structure analysis and exploits bonding theory	5
1.4 Applications of coordination polymers	5
1.4.1 Applications of coordination polymers in hydrogen storage	5
1.4.2 Applications of coordination polymers in magnetism materials and luminescence materials	7
1.5 Design strategy of coordination polymers	8
1.5.1 Design of coordination polymers in hydrogen storage	9
1.5.2 Design of coordination polymers in luminescence materials	10
1.5.3 Design of coordination polymers in catalyze materials	10
1.5.4 Design of coordination polymers in magnetism materials	11
1.6 Significance and Content of the Research	11
1.6.1 Status of metal phosphonates Coordination polymers.....	11
1.6.2 Contents	14
Chapter 2 Experimental schemes and preparation methods	15
2.1 Ligands design of coordination polymers	15
2.2 Preparation methods of coordination polymers.....	16
2.3 Structural characterization of coordination polymers.....	17
2.4 Raw material and experimental installations.....	19

2.5 Research methods	20
2.5.1 Single crystal XRD analysis	20
2.5.2 Powders XRD analysis	21
2.5.3 IR spectroscopy analysis.....	21
2.5.4 Fluorescence spectra analysis	22
2.5.5 Thermogravimetric analysis.....	22
2.5.6 Absorbion Capability analysis	22
2.5.7 Magnetic susceptibility analysis	23

Chapter 3 Research and discussion of metal phosphonates coordination polymers..... 24

3.1 Preparation of organic ligands24

3.2 Preparation of coordination polymers25

3.2.1 Synthesis $[\text{Co}_3(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....25

3.2.2 Synthesis $[\text{Co}_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2).....25

3.2.3 Synthesis $[\text{Ni}_5(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) 25

3.2.4 Synthesis $\text{Zn}[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)25

3.2.5 Synthesis $\text{Cd}_2[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)26

3.2.6 Synthesis $\text{Zn}_3[\text{OCC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6).....26

3.3 Crytstal describtion of Coordination polymers27

3.3.1 Crytstal describtion of Coordination polymer
 $[\text{Co}_3(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....27

3.3.2 Crytstal describtion of Coordination polymer
 $[\text{Co}_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2)29

3.3.3 Crytstal describtion of Coordination polymer
 $[\text{Ni}_5(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3\text{H})_2(\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).....31

3.3.4 Crytstal describtion of Coordination polymer
 $\text{Zn}[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4).....33

3.3.5 Crytstal describtion of Coordination polymer
 $\text{Cd}_2[\text{OCC}_5\text{H}_3\text{NPO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).....36

3.3.6	Crystal description of Coordination polymer $\text{Zn}_3[\text{OCC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(6)$	38
3.4	Thermogravimetric analysis of compounds	48
3.5	IR spectroscopy analysis of compounds.....	50
3.6	Magnetic susceptibility analysis compounds	51
3.7	Absorbtion Capability of Compounds1, 3, 4 analysis.....	52
3.8	Luminelince Property of Compounds 4, 5, 6.....	53
3.9	Powders XRD analysis of compounds.....	55
3.10	Summary.....	56
Chapter 4	Conclusion and Outlook.....	58
References		59
Publications		60
Acknowledgments		61

第一章 绪论

1.1 配位聚合物的研究现状

材料学科的重要性，在当今社会不言而喻。因为其关系到社会经济的发展，各种新型产品的制造以及人们最关心的生存问题。发展新型的材料，特别是功能材料，将为提高对目前的生产生活水平做出巨大改变。

最早发现的配合物是普鲁士蓝；法国化学家 Tassaert 在氯化铵和氨水中利用亚钴盐中反应生成 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 是最早有记载的配合物研究。配位聚合物（以下简称为配合物），是指由金属离子或者金属簇和有机配体通过配位键形成的无机-有机杂化聚合物，在空间上形成无限扩展的结构。配合物同时兼备无机材料及有机材料的优点，合成方法多样，特别是在基于有机配体的几何性，可以通过对构筑单元进行合理的设计、调节，从而达到对此类化合物的结构以及性能的调控。金属有机框架化合物(Metal-organic Frameworks, MOFs)也被称为多孔配位聚合物 (Porous Coordination Polymers, PCPs)，属于配位聚合物的一种。其孔隙率极高，内比表面超大，就像分子级别的脚手架一般，这使得配合物在药物释放、气体的储存及分离、发光材料、质子传导、传感器研究、催化等方面具有深远的应用潜力。这也是促进近来来本领域能够快速发展的原因之一。

1.1.1 配位聚合物的现状

1995 年，Yaghi 等人在《Nature》上报道了使用均苯三甲酸和 Co 盐为原料制备出的二维结构材料，并在本文中首次提出了“Metal-organic Frameworks”的概念^[1]。在 Web of Science 数据库中，以“Metal-organic Frameworks”作为主题词进行检索，结果如题图 1-1 所示。在 2005~2015 年的近十年时间内，国际期刊文章的发表数量呈现逐年快速增加的趋势，2015 年的文章发表数量达到了近 1400 篇；同时，该领域的文章引用次数也逐年快速增长，表明配合物领域的研究十分活跃。

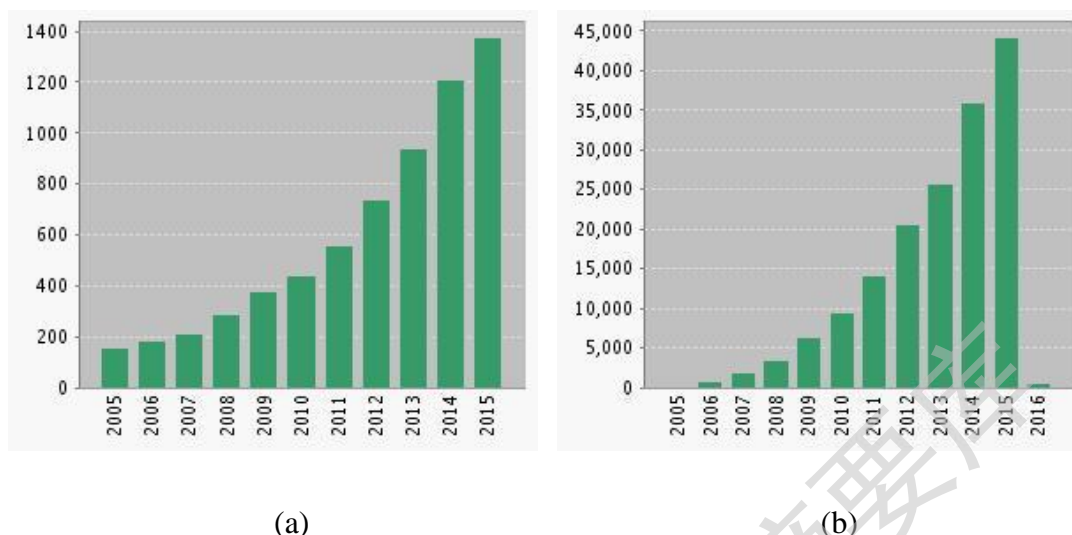


图 1-1 2005~2015 年配位聚合物相关文献的发表及引用情况柱状图 (a)为文献发表数 (b)为文献引用数。数据来源: web of Science 数据库, 使用“metal-organic frameworks” 作为关键词

Fig. 1-1 During 2005~2015, amounts of published articles and references search with ‘metal-organic frameworks’ in web of Science

1.1.2 配位聚合物的种类

配位聚合物因其具有多样的结构, 纷繁复杂的配位方式, 经典的配位化学分类方法已经不能对其进行恰当地分类^[2]。如果按照中心原子的数目分类可以分成单核配合物以及多核配合物^[3]; 若按照配体数目种类来分可以分成单配体配合物和多配体配合物; 按照配体的配位形式来分可以分成简单配合物和内配合物(即螯合物); 基于配合物的结合键类型来分可以分为经典配合物(配体给出的孤对电子与中心原子通过单纯的 σ 键形成的配合物)以及非经典配合物(主要由低价态的过渡金属与羟基配体配合而成的 π 酸配体形成的配合物); 除却以上这些之外, 最广泛的分类方法是将配合物按照其功能做出分类: 主要包括了磁性功能配合物^[4]、催化功能配合物^[5]、储氢功能配合物^[6]、发光功能配合物^[7]、铁电功能配合物、生物相容性功能配合物等。

1.2 现代配位化学的建立与基本要点

早期的配位化学, 仅仅局限于对金属或者金属离子和其他离子分子的相互

作用；现代的配位化学早已从深入程度、研究范围以及发现合成的配合物数量等各个方面超越了早期的配位化学。

瑞士的 **Werner** 是公认的现代配位化学研究的先驱，为现代配位化学的建立做出了突出的贡献。他的理论概括起来主要有以下三点：

1、大多数的元素存在两种原子价态，即相当于当前氧化数的主价以及相当于配位数的副价态；每种元素在发生配位是有同时满足这两种价态的趋势。

2、在配合物中部分分子或者离子与中心离子较紧密地结合在一起，组成在溶液中能够稳定存在的整体，称之为内界；一些离子或分子里中心较远，结合不够紧密，这样的环境被称为外界；配合物置于溶液中时，处在外界的离子易水解分离，处在内界中的离子或者分子难以解离。

3、副价指向空间的确定位置，配合物有确定的空间几何构型。

在当时 **Werner** 的理论没有被研究人员立即接受，在之后的几十年时间里，随着一系列研究成果的发表，特别是 **Pauling** 提出的价键理论，人们对配合物成键本质的认识才逐渐清晰，这为现代配位化学理论奠定了基础。

1.2.1 价键理论的基本要点

在配合物中中心原子与配体之间的化学键按照成键方式的不同分成 electrovalence coordination polymers 和 covalence coordination polymers^[8, 9]。在 electrovalence coordination polymers 中，中心金属离子和配体之间靠静电作用相互结合；该金属离子在配合物中的电子排布情况与相应的自由离子相同，d 电子的分别遵循 Hund 规则，因此，electrovalence coordination polymers 是高自旋配合物。而在 covalence coordination polymers 中，中心金属离子改变轨道电子排布，腾出适当的空轨道接受配体提供的孤对电子，而形成 σ 共价配位键；为了尽可能地采用能级较低的 d 轨道电子成键，在配体的影响下中心原子的 d 轨道可能发生重排，使得电子尽量自旋成对，因此 covalence coordination polymers 为低自旋的配合物。

为了增强成键能力，共价配位物的中心原子的能量相近的空轨道需要采用适当的方式进行杂化，以杂化了的空轨道来接受配体提供的孤对电子形成配合物。杂化轨道的组合方式决定了配合物的空间构型以及配位数。

键价理论在很大程度上对配合物的结构组成进行精确地说明，解释某些特性，

因其在数学处理上采用了合适的模型。但是仅仅能定性地说明配合物的某些性质在说明 Cu^{2+} 相关配合物的平面正方形结构时遇到了困难。此外在说明某些过渡金属配合物的稳定性与中心原子 d 轨道电子数时也同样遇到困难。新型的二茂铁等配合物的出现也不能通过价键理论给出满意的解释。这些问题催生出了配合物的晶体场理论。

1.2.2 晶体场理论的基本要点

晶体场理论认为,配体与带有正电荷的阳离子之间的静电效应是配合物稳定的根本原因。这意味着,可以在分析配合物时,将配合物的中心原子与他周围的原子所产生的电场作用看作是类似于置于晶格中的一个空穴上的原子所受到的作用。这种场的作用会首先破坏自由离子的电子排布。

所以,晶体场理论的基本要点可以概括为以下两点:

- 1、配合物中的中心金属离子与配体之间的作用是完全的静电作用,电子不在金属离子与配体之间交流,两者间也没有共用电子对;
- 2、当受到带负电荷配体的静电作用时,过渡金属离子原本五重简并的 d 轨道或含有多电子的各谱项就要发生能级分裂。去质子化有机配体阴离子的结构及对称性的都会影响到能级分裂的情况,造成分裂类型的不同。

晶体场理论能够较好地解释之前价键理论所遇到的问题因而得到了广泛的关注。其观点慢慢地得到越来越多人的支持。此外配位化学理论还有分子轨道理论以及角重叠模型理论等,这些理论一起成为支撑配位化学发展的动力。

1.3 配位化学的研究内容

近几十年来,配位化学的研究对象已经不局限于了解对金属或者金属离子和其他离子分子的相互作用。除了上述之外,主要可以概括为以下几部分:

1.3.1 新型配合物的合成与结构

配合物的合成途径在其他领域新技术的帮助和支持下变得丰富和多样化。同时,传统的溶剂挥发和固相反应法依然扮演者重要的角色,此外广泛使用的方法有水热法,微波合成等方法。制备出来的新型配合物的构型也越来越新颖,很多

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.